

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

02500. 094. V-1 sum
Aya's UJI et al
Appn No. 10/830,013
Filed April 23, 2003
INC FOR USE IN JPN
JETI RIZORO 11/11

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 4月24日

出願番号
Application Number: 特願 2003-119270

[ST. 10/C]: [JP 2003-119270]

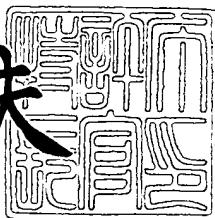
出願人
Applicant(s): キヤノン株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 5月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特 2004-3040444

(●)

【書類名】 特許願
【整理番号】 225737
【提出日】 平成15年 4月24日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D 11/00
B41J 02/01
B41J 02/04
B41M 05/00
【発明の名称】 インク
【請求項の数】 1
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内
【氏名】 宇治 彩子
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内
【氏名】 小板橋 規文
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内
【氏名】 山下 佳久
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会
社内
【氏名】 加藤 龍太

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 宮崎 健

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 藤元 康徳

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 インク****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 色材として染料及び顔料を含むインクにおいて、前記顔料が、少なくとも 1 つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して前記顔料表面に結合した自己分散型の顔料であり、前記染料がアニオン性染料であり、前記顔料と染料が質量比で 5 : 5 ~ 8 : 2 の範囲にあり、且つ溶剤として 2-ピロリドンを 5 質量% 以上含むことを特徴とするインク。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、インク、特にインクジェット方式のプリントで用いられるインク及びインクジェットプリント方法（インクジェット記録方法）に関する。又、本発明はインク容器、インクセット及びインクジェット記録装置に関する。本発明のインクは、紙や布、革、不織布、OHP 用紙等の各種の記録媒体（プリント媒体）に記録し得る機器の全て、例えば、インクジェット記録方式を適用した、プリンタ、複写機、ファクシミリ等の事務機器等に適用可能である。

【0002】**【従来の技術】**

インクジェットプリント方式は、低騒音、低ランニングコスト、高速プリントが可能、装置の小型化が容易、カラー化が容易である等の種々の利点を有し、プリンタや複写機等において広く利用されている方式である。このようなプリンタ等では、一般に、吐出特性、定着性等のプリント特性やプリント画像の滲みや光学反射濃度、発色性等のプリント品位等の観点から用いるインクが選択される。

【0003】

ところで、インクはその含有する色材により、染料インク又は顔料インクの二種類に大別されることは広く知られたところである。このうち、水不溶性の色材を含んでいる顔料インクは、水溶性の色材を含んでいる染料インクに比べて耐水

性や耐光性に優れ、又、鮮明な文字品位を可能とする等の利点を有している。

【0004】

インクジェットプリントで用いられる分散剤を有する顔料インクの例として、例えば、特許文献1には、いわゆるA B、B A Bタイプのブロックポリマーによって分散された顔料インクが開示されている。又、特許文献2には、A B Cタイプのトリブロックポリマーによって分散された顔料インクが開示されている。

【0005】

更には、上記のブロックポリマーのような分散剤を用いない、自己分散型の顔料インクも知られている。このようなものとしては、例えば、国際特許出願に係る特許文献3及び特許文献4において、カーボンブラック表面に親水基を直接結合することによって分散された顔料インクが開示されている。これらの顔料インクは、プリント媒体（記録媒体）上で顔料が凝集することにより画像ドットを形成するため、プリント媒体上で上面に色材（顔料）が乗っている形状を探る。

【0006】

又、顔料インクによる画像は、ドット単体でみると濃度分布も均一化されているし、外形にも問題はないが、ドット径自体が広がりにくいため、顔料インクを用いたインクジェット記録において、より大きなエリアファクターを得るために顔料インクに更なる改良を施すことが好ましい。更に、上記したドット形状の問題とは別に、従来の顔料インクは、それが付与されるプリント媒体がインク吸収性に欠ける場合、その媒体表面で顔料の凝集を生じ、色材定着における均一性に欠けた画像になる。

【0007】

又、このような凝集を生じる反応の強度が比較的大きい場合には、上記のような不均一な凝集に留まらず、プリント媒体上で定着した顔料に「ひび割れ」状の、色材を欠いた部分を生じることもあった。「ひび割れ」のサイズは比較的大きく、肉眼でも認識可能なものであり、従って、この「ひび割れ」自体がプリント品位を損ねることになる。又、この「ひび割れ」部分にプリント媒体の地が現われることによって全体的なODの低下をもたらすこともある。

【0008】

このような「ひび割れ」は、特にトランスペアレンシフィルム等、インクを受容するためのコート層（樹脂層）が形成されたプリント媒体において生じることが多い。これは、樹脂層に含有される物質によって樹脂層上で顔料の凝集が左右されるからである。特に樹脂層がカチオン性の物質を含有する場合にはアニオニン性の顔料のインクが急激な凝集を生じる。以上の凝集に関する問題は、基本的に顔料インクのみをプリントに用いる場合に顕著に生じる問題であるが、例えば、特許文献5に開示されるような、色材として染料及び顔料を用い、この顔料の分散剤を含有するインクを用いた場合においても生じる傾向にあることが確認されている。上述した課題に対しては、特許文献6に開示されたようなインクによって解決する提案がなされている。

【0009】

上述した内容は、特にプリント媒体に印字された状態での印字品位に関するものであるが、インクとして吐出状態の信頼性ということも重要な特性である。プリントヘッドが休止状態になり大気に露出すると、時間によって吐出口付近の水分が蒸発する等して次の印字が正常に行えなくなるという現象が起こる場合がある（この現象は「発一性が悪い」と称される）。この発一性が悪いと、インクがノズルから均一に吐出せず、画像上に欠陥ができたり、吐出方向が曲がる等して印字品位を落とす場合がある。

【0010】

色材に染料を用いたインクは、染料が水溶性であるためにこの発一性が比較的良好で、数秒間大気に露出していても、次の印字に影響を及ぼすことは少ない。一方、色材が顔料であるインクでは、顔料がインク液媒体に不溶性であるために染料インクと比較して長期露出によってプリントヘッドの吐出口の目詰まりを起こしやすく、発一性に影響を及ぼす可能性が高い。それに対しては、溶剤との組み合わせにより顔料の分散性を向上させる等している。例えば、特許文献7においては、分散剤含有顔料インクに対する記述がなされている。

【0011】

本発明者らは、上記自己分散型の顔料と染料を含むインクにおいても発一性の検討を行ったところ、改善すべき点が多いことを確認し、これを解決すべき課題

として捉えた。

【0012】

【特許文献1】

特開平5-179183号公報

【特許文献2】

特開平7-53841号公報

【特許文献3】

国際公開第96/18695号パンフレット

【特許文献4】

国際公開第96/18696号パンフレット

【特許文献5】

特開平2-276873号公報

【特許文献6】

特開平11-240145号公報

【特許文献7】

特開平6-228484号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記したような背景技術に基づき本発明者らが種々検討した結果として新たに見出した、インクジェット画像のより一層の高品質化とインクの信頼性の向上に対する技術課題に鑑みなされたものであり、その目的の一つは、プリントヘッドが大気中に露出されても、次の印字に影響しない時間を長くできるようなインクを提供する点にある。又、本発明の目的の一つは、高品質な画像を形成することのできるインクジェットプリント方法を提供する点にある。更に本発明の目的の一つは、高品位な画像を安定して記録可能なインクジェット記録装置と、それに用いるインク容器、及びインクセットを提供する点にある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、色材として染

料及び顔料を含むインクにおいて、前記顔料が、少なくとも1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して前記顔料表面に結合した自己分散型の顔料であり、前記染料がアニオン性染料であり、前記顔料と染料が質量比で5:5~8:2の範囲にあり、且つ溶剤として2-ピロリドンを5質量%以上含むことを特徴とするインクを提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明者は、インクの色材として、前記の如き顔料と染料との比率を変えて種々の印字環境やインクの温度における発一性（間欠吐出性）を検討した。ここで、発一性（間欠吐出性）とは、インクジェット記録ヘッドのあるノズルからのインクの吐出を所定時間停止した後にも再びインクが当該ノズルから正常に吐出されることを示す指標であり、より長い時間インクの吐出が停止された後にも正常にインクが再吐出される場合に、発一性（間欠吐出性）が良好と言うことができる。図1及び図2は、顔料と染料との比を変化させたときの発一性の評価結果を概略的に示したものであり、同図において、縦軸は、あるノズルからのインクの再吐出が支障なく行われる一時停止時間の最大長さを示している。図1-(a)はインク温度が常温の場合で、図1-(b)はインク温度が比較的高温の場合の結果である。これより、顔料と染料との質量比が5:5~8:2の間においてはインク吐出の一時停止時間が長くてもインクが正常に再吐出される、つまり発一性が比較的良好な範囲であることを見出した。更に、高温側での特性を考慮すると、顔料と染料との質量比が5:5の組成は温度に対する依存性がやや大きいため、より好ましくは顔料と染料との質量比が6:4~8:2の間となり、特に顔料と染料との質量比が7:3の組成が最も良好であった。

【0016】

本発明のインク中には有機溶剤として、少なくとも2-ピロリドンを含んでいるが、この溶剤量も発一性が向上するためには重要なファクターであることがわかった。即ち、図2より明らかなように、2-ピロリドンの量を多く含有するほど発一性がよくなることがわかった。

【0017】

しかしながら、後述の実施例中で明らかになるが、色材が顔料のみの場合には2-ピロリドンを含有していても、十分な発一性が得られない場合があることがわかった。即ち、顔料と染料の比率と2-ピロリドンの量の双方が発一性に重要なファクターであることが、本発明者らの検討により明らかにされたのである。

【0018】

又、インクの溶剤組成に応じてインクを所定の温度範囲に温調することで、発一性に対する効果があることが明らかになった。但し温調に関して必ずしも温度を上げることが発一性を向上させるわけではないことが確認されている。図1-(a)及び(b)より、2-ピロリドンの含有量とインク温度によって発一性の良好範囲が異なることがわかる。即ち、2-ピロリドンの含有量が少ないインクでは、ヘッド温度があまり高くないほうが好ましく、2-ピロリドンの含有量が多いインクでは、比較的高い温度でヘッドの温調をしたほうが好ましいということを示している。

【0019】

この特性は、本発明中における溶剤の種類を2-ピロリドンに限ったことではなく、色材を染料だけにした状態でのジエチレングリコールにおいても、その含有量によって温度に対して同様な傾向があることが確認されている。この温度による特性が交差する2-ピロリドンの溶剤量は、インクの約20質量%である。

【0020】

次に本発明について、本発明の目的を達成することのできる実施態様の一つとしてのインクに基づき詳細に説明する。本発明のインクの例としては、例えば、1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して表面に結合している自己分散型の顔料とアニオン性染料とを含み、又、溶剤として、2-ピロリドンを5質量%以上含み、全体の溶剤量は17質量%以上であり、好ましくはブリストウ法におけるKa値が $1 \text{ m}^1 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m s e c}^{-1/2}$ 未満であるインクが含まれる。

【0021】

以下このインクについて順次説明する。

自己分散型の顔料とは、水溶性高分子化合物等の分散剤を用いることなしに水

、水溶性有機溶剤或いはこれらを混合した液体に対して安定して分散状態を維持し、インクジェット記録技術を用いたオリフィスからの正常なインク吐出に支障を来すような、顔料同士の凝集体を該液体中で生じることのないような顔料を指す。このような顔料としては、例えば、少なくとも1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して顔料表面に結合しているものが好適に用いられ、具体的な例としては、少なくとも1つのアニオン性基が直接或いは他の原子団を介して表面に結合しているカーボンブラックが挙げられる。

【0022】

このようなカーボンブラックに結合しているアニオン性基の例としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCOR$ 等（但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、又は有機アンモニウムを表わし、Rは炭素数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、置換基若しくは未置換のフェニル基又は置換基若しくは未置換のナフチル基を表わす）が挙げられる。ここでRが置換基を有するフェニル基、又は置換基を有するナフチル基である場合の、フェニル基又はナフチル基の置換基としては、例えば、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

【0023】

上記「M」のアルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、又、「M」の有機アンモニウムとしては、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。これらのアニオン性基の中で、特に $-COOM$ や $-SO_3M$ はカーボンブラックの分散状態を安定化させる効果が大きいため好ましい。

【0024】

ところで上記した種々のアニオン性基は、他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合したもの用いることが好ましい。他の原子団としては、例えば、炭素数1～12の置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基又は置換若しくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここでフェ

ニレン基やナフチレン基に結合していてもよい置換基の例としては、炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

【0025】

他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合させるアニオン性基の具体例としては、例えば、 $-C_2H_4COOM$ 、 $-PhSO_3M$ 、 $-PhCOOM$ 等（但し、 Ph はフェニル基を表わし、 M は前記と同意義である）が挙げられるが、勿論、これらに限定されることはない。

【0026】

上記したような、アニオン性基を直接若しくは他の原子団を介して表面に結合させたカーボンブラックは、例えば以下の方法によって製造することができる。

【0027】

即ち、カーボンブラック表面に $-COONa$ を導入する方法として、例えば、市販のカーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられる。又、例えば、カーボンブラック表面に $-Ar-COONa$ 基（但し、 Ar はアリール基を表す。）を結合させる方法として、 $NH_2-Ar-COONa$ 基に亜硝酸を作用させたジアゾニウム塩とし、カーボンブラック表面に結合させる方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれに限定されるわけではない。

【0028】

ところで、本実施形態に係るインクに含有させる自己分散型の顔料はその80質量%以上が粒径 $0.05 \sim 0.3 \mu m$ 、特には粒径 $0.1 \sim 0.25 \mu m$ のものとすることが好ましい。このようなインクの調製方法は後述する実施例に詳述した通りである。

【0029】

本実施形態で使用するアニオン性染料としては、公知の酸性染料、直接性染料又は反応性染料が好適に使用される。又、特に好ましくは、染料の骨格構造として、ジスアゾ又はトリスアゾ構造を有する染料を用いることが良い。又、更に、骨格構造の異なる2種以上の染料を用いることも好ましい。使用する染料として、黒色の染料以外で、色調が大きく異なる範囲で、シアン、マゼンタ、イエロー等の染料を用いてもかまわない。上記した自己分散型のカーボンブラックは

、ブラックの顔料として用いられ、そしてブラックインクの色材として用いることができる。

【0030】

本実施形態のインクは、染料及び顔料の種類（色）に限定されることは勿論であるが、好ましい一形態としては、ブラックインクについてカーボンブラックを色材とするインクを用いることである。これによれば、文字等のキャラクタのプリントにおいてODの向上を望むことができるからである。顔料と染料を合わせた色材の量は、インク全量に対し、0.1～15質量%、より好ましくは、1～10質量%である。顔料と染料の比率は、顔料／染料で、50／50～80／20の範囲で、より好ましくは60／40～80／20である。

【0031】

以上の顔料及び染料に対する溶剤としては、水と水溶性有機溶剤との混合物が用いられる。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ペンタノール等の炭素数1～5のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ト

リエタノールアミン等のアルカノールアミン類；スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記の如き水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。

【0032】

特に2-ピロリドンをインクの5質量%以上含有したインクにおいて、発一性が向上することが見いだされ、前述したように、より多く含有することによって発一性の向上に有効である。2-ピロリドンの好ましい含有量は、インクの5～30質量%である。2-ピロリドンが5質量%以上であれば、他の有機溶剤を含有してもよいが、この場合には、2-ピロリドンを含む全体の溶剤量としては、17～70質量%であることが好ましい。

【0033】

以上説明してきた各種成分を含んでいる本実施態様のインクは、プリント媒体に対する浸透性に着目して、例えば、ブリストウ法によって測定されたK_a値を1 (m¹ · m⁻² · m s e c^{-1/2}) 未満に調整した場合、極めて均一な濃度の画像ドットを得ることができる。インクのプリント媒体に対する浸透性については、特開平11-240145号公報において詳細な説明がされている。

【0034】

本発明にかかるインクは、その色材を選択することにより、所望の色調のインクとすることができます。そしてマルチカラーの画像を形成する場合には、例えばシアンインク、マゼンタインク及びイエローインク、或いはシアンインク、マゼンタインク、イエローインク及びブラックインクのセットが用いられるが、これらのインクセットを構成するインクのうちの少なくとも1つが本発明に係るインクであることが好ましい。特にブラックインクを含むインクセットにおいては、前記したように文字等のキャラクタのプリントのOD向上を図ることができるところから、少なくともブラックインクは本発明にかかるインクとすることが好ましい。又、他のカラーインク（例えば、イエロー、シアン、マゼンタ及びそれらの淡インク等）としては、マルチカラー画像のインクジェット記録に一般的に用いられている、浸透速度が比較的速い染料インクを用いることができる。その組成

の一例を以下に示す。

【0035】

イエローインク

- ・ C. I. ダイレクトイエロー 86 3 部
- ・ グリセリン 5 部
- ・ ジエチレングリコール 5 部
- ・ アセチレノール EH (川研ファインケミカル製) 1 部
- ・ 水 残部

【0036】

マゼンタインク

- ・ C. I. アシッドレッド 289 3 部
- ・ グリセリン 5 部
- ・ ジエチレングリコール 5 部
- ・ アセチレノール EH (川研ファインケミカル製) 1 部
- ・ 水 残部

【0037】

シアンインク

- ・ C. I. ダイレクトブルー 199 3 部
- ・ グリセリン 5 部
- ・ ジエチレングリコール 5 部
- ・ アセチレノール EH (川研ファインケミカル製) 1 部
- ・ 水 残部

【0038】

本発明の好ましい実施形態におけるインクジェット記録方法は、上記の本発明のインクを用いる以外は、公知のインクジェット記録方法がそのまま使用できる。即ち、プリントヘッドからプリント媒体にインクを吐出して記録を行う形態に

、本発明のインクが好適に用いられる。記録ヘッドにおける吐出方式は、ピエゾ方式等の公知の方式を採用できるが、好ましい実施形態としては、インクに熱エネルギーを作用させ、これによってインク中に気泡を生じさせ、この気泡の圧力によりインクを吐出する方式である。又、上記の記録ヘッドにおいてインクの温度を制御するための加熱手段は、インクの吐出のための加熱手段とは別の場所に備えていることが好ましいが、これに限らなくてもよい。

【0039】

又、上述した本実施形態のインクを収納したインクカートリッジやインクを収容したインク収納部とそのインクを吐出させる手段とが一体化され、インクジェットプリンタに着脱可能に機構された記録ヘッド等のインク収容容器も、本発明の一実施形態に含まれる。更には、前述した自己分散型カーボンブラックを色材として含む、本実施形態にかかるブラックインクと他のカラーインクとが各々独立した収納部に収容されたインクセット等も又、本発明の一実施形態に含まれる。本実施形態に使用するプリント媒体としては、特に限定されず、例えば、紙、不織布、OHP用紙、革等を用いることができる。

【0040】

図3は、本発明のインクが適用可能なインクジェット記録装置の構成を示す斜視図である。本実施形態における記録動作機構としては、記録媒体（プリント媒体）を装置本体内へと自動的に給紙する自動給紙部100と、自動給紙部から1枚ずつ送出される記録媒体を所望の印字位置へと導くとともに、印字位置から排紙部110へと記録媒体を導く搬送部120と、搬送部に搬送された記録媒体に所望の印字を行う記録部と、前記記録部等に対する回復操作を行う回復部200とから構成されている。記録部は、キャリッジ軸300によって移動可能に支持されたキャリッジ310と、このキャリッジ310に着脱可能に搭載される記録ヘッドカートリッジとからなる。

【0041】

図4は、図3に示すインクジェット記録装置のキャリッジ310に搭載可能な記録ヘッドカートリッジHの一構成例を示す。本例に係る記録ヘッドカートリッジHは、インクをノズルから吐出させる記録ヘッド400と、インクを貯蔵し、

記録ヘッド400にインクを供給するインクタンク410を有している。ここに示す記録ヘッドカートリッジHでは、インクタンクとして、例えば、ブラック（Bk）、シアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）、淡シアン（PC）及び淡マゼンタ（PM）6色の各色独立のインクタンクが用意されており、それが記録ヘッド400に対して脱着自在となっている。

【0042】

そして、前記記録ヘッド400は、図5の分解斜視図に示すように、記録素子基板420、第1のプレート430、電気配線基板440、第2のプレート450、タンクホルダー460、流路形成部材470から構成されている。各色のインクを吐出する記録素子基板420は、酸化アルミニウム（Al₂O₃）を材料とする第1のプレート430上に接着固定されており、ここには前記記録素子基板420にインクを供給するためのインク供給口431が形成されている。更に、第1のプレートには、開口部を有する第2のプレート450が接着固定されており、この第2のプレート450は、インクを吐出するための電気信号を印加する電気配線基板440と記録素子基板420が電気的に接続されるように電気配線基板440を保持している。

【0043】

一方、前記インクタンク410を脱着可能に保持するホルダー460には、流路形成部材470が超音波溶着され、インクタンク410から第1のプレート430にわたるインク流路461を形成している。本発明で用いた一色あたりの記録素子基板は、解像度1,200 dpi、駆動周波数22 kHzで256の吐出口を有している。

【0044】

【実施例】

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、本明細書中、「部」又は「%」とある場合、特に断りのない限り質量基準である。

【0045】

（実施例1）

1) 顔料分散液の調整

比表面積が $230\text{ m}^2/\text{g}$ でD B P吸油量が $70\text{ ml}/100\text{ g}$ のカーボンブラック 10 g とp-アミノ安息香酸 3.41 g とを水 72 g によく混合した後、これに硝酸 1.62 g を滴下して 70°C で攪拌した。数分後 5 g の水に 1.07 g の亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No. 2（アドバンティス社製）でろ過し、顔料粒子を十分に水洗し、 90°C のオーブンで乾燥させた後、この顔料に水を足して顔料濃度 10% の顔料水溶液を作成した。以上 の方法により、アニオン性に帶電した自己分散型カーボンブラックが分散した顔料分散液を得た。この顔料分散液を必要に応じてブラックインクの成分として使用した。

【0046】

2) Bkインク1~4の調製

上記顔料分散液を用いて、下記表1に示す組成を有するBkインク1~4を調製した。

表1

(単位：部)

	Bkインク			
	1	2	3	4
顔料分散液	35	35	35	35
C.I.フードブラック2	1.5	1.5	1.5	1.5
ジエチレングリコール	7	3	—	—
2-ピロリドン	5	9	12	17
1,2,6-ヘキサントリオール	5	5	—	—
アセチレノールEH(*)	0.2	0.2	0.2	0.2
水	残部	残部	残部	残部

(*)：川研ファインケミカル製

【0047】

(比較例1)

2-ピロリドンを含有していない、下記組成のBkインク5を調製した。

・顔料分散液

35部

・ C. I. フードブラック 2	1. 5部
・ ジエチレングリコール	5部
・ グリセリン	7部
・ トリメチロールプロパン	5部
・ 水	残部

【0048】

上記実施例1のBkインク1～4、及び比較例1のBkインク5の各々の発一性について以下の方法により評価した。印字にはインクジェットプリンタ（キヤノン（株）社製；商品名：BJF870）を用い、紙（キヤノン（株）社製；商品名：HR101）に評価パターンを印字して、以下の評価基準に従って、インクが常温のときと、比較的高温の場合について、所定のノズルからのインク吐出の停止時間を変化させて、当該ノズルから再吐出されたインク滴が紙上に適正なドットを形成した最長のインク吐出停止時間を測定した。その結果を下記評価基準に従って評価した。その結果を下記表2に示す。

【0049】

[評価基準]

大気中に露出しても次の印字に影響しない時間（発一時間）

評価D：1秒未満

C：1秒以上3秒未満

B：3秒以上10秒未満

A：10秒以上15秒未満

A+：15秒以上

【0050】

表2

	実施例1				比較例1
	Bk インク				Bk インク
	1	2	3	4	5
常温	C	B	A +	A +	B
高温	C	B	A	A +	D

【0051】

表1からわかるように、2-ピロリドンを添加していない比較例1では、環境によって発一性が大きく変化してしまった。それに対しBkインク1～4では、2-ピロリドンを添加したことによって、発一性が周囲温度の変化の影響を受けにくく、又、2-ピロリドンの添加量が多い組成ほど良好な発一性を示すことが分る。

【0052】

(実施例2)

前記顔料分散液を用いて、下記表3に示す組成のBkインク6～9を調製した。

【0053】

表3

	Bk インク			
	6	7	8	9
顔料分散液	25	30	35	40
C.I. フードブラック2	2.5	2	1.5	1
2-ピロリドン	12	17	12	17
トリメチロールプロパン	5	—	5	—
アセチレノールEH (*)	0.2	0.2	0.2	0.2
水	残部	残部	残部	残部

(*) : 川研ファインケミカル製

【0054】

(比較例2)

色材として自己分散型顔料のみを含む、以下の組成のBkインク10を調製した。

- ・顔料分散液 50部
- ・C. I. フードブラック2 0部
- ・2-ピロリドン 12部
- ・トリメチロールプロパン 5部
- ・水 残部

【0055】

上記で調製したBkインク6～10について、上記実施例1と同様の方法にて発色性を評価した。その結果を下記表4に示す。

表4

	実施例2				比較例2
	Bk インク				
	6	7	8	9	10
常温	B	A +	A	B	D
高温	C	B	B	B	D

【0056】

表4より、Bk インク 6～9に関しては、顔料と染料の比を、5：5～8：2の間にあるため、良好な発一性を示した。又、Bk インク 7～9の結果から、顔料と染料の比が6：4～8：2の間が、より良好な範囲であることがわかる。一方、比較例2では色材をすべて自己分散型の顔料にした場合であるが、2-ピロリドンを含有しているにも関わらず、発一性が悪くなっていることがわかる。以上のことから、本発明においてインクの発一性に関して、顔料と染料の比率と、2-ピロリドンの量が重要なファクターであることがわかった。

【0057】

更に、本発明におけるインクを使用するインクジェット記録装置において比較的高温で印字を行う場合、2-ピロリドンを含む全体の溶剂量としては17%以上であることが好ましい。又、温調の手段としてはサブヒーターによる加熱がより好ましいが、この方法に限定されることはない。

【0058】

前記本発明のインク、及び該インクを用いたインクセット、該これらのインクを用いるインクジェット記録方法、これらのインクを用いたインクジェット機器の好ましい実施形態について以下に例示する。

【0059】

前記本発明のインクにおいて、前記顔料の表面に結合しているアニオン性基としては、例えば、-COOM、-SO₃M、-PO₃HM、-PO₃M₂、-SO₂NH₂、及び-SO₂NHCORからなる群から選択される少なくとも1つのアニオン性基（式中のM及びRは前記と同意義を有する）を有することが好ましい。

【0060】

前記他の原子団としては、例えば、炭素数1～12の置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基、又は置換若しくは未置換のナフチレン基等が挙げられる。又、前記顔料は、その80質量%以上が、粒径0.05～0.3μmが好ましく、粒径0.1～0.25μmであることがより好ましい。以上の如き顔料としてはカーボンブラックを使用することが好ましい。

【0061】

又、本発明で使用する前記染料は、例えば、酸性染料、直接性染料及び反応性染料の少なくとも1つであることが好ましく、これらの染料のうちでも少なくとも1種のジスアゾ染料、又はトリスアゾ染料から選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。又、これらの染料は、少なくとも構造の異なる2種類の染料を含む状態で使用することができる。

【0062】

又、本発明のインクでは、液媒体として水と有機溶剤との混合物を使用するが、有機溶剤の含有量はインクの17質量%以上であることが好ましい。又、本発明のインクは、ブリストウ法におけるKa値が1ml·m⁻²·msec^{-1/2}未満であることが好ましい。

【0063】

又、上記本発明のインクは、種々の印字装置のインクとして有用であり、例えば、印字時にインクの温度を制御する加熱手段をもつ印字装置に使用することができる。又、上記本発明のインクは、インクジェット記録方法を用いてオリフィスから吐出せしめ、プリント媒体上に付与させて画像の一要素を形成させる画像記録方法に好適に用いることができる。この用途においては、前記の有機溶剤の一部として2-ピロリドンをインクの5質量%以上含むことが好ましい。

【0064】

上記方法に用いるインクも前記のインクと同様に、色材としての顔料は、-COOM、-SO₃M、-PO₃HM、-PO₃M₂、-SO₂NH₂、及び-SO₂NHCORからなる群から選択される少なくとも1つのアニオン性基（式中のM及びRは前記と同意義を有する）を有することが好ましい。又、同様に上記アニオ

ン性基は、他の原子団を介して顔料に結合している場合もあり、該他の原子団としては、炭素数1～12の置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基、又は置換若しくは未置換のナフチレン基が挙げられる。

【0065】

又、前記と同様に上記方法に使用するインク中の顔料は、その顔料の80質量%以上が、粒径0.05～0.3μmであることが好ましく、粒径0.1～0.25μmであることが更に好ましい。顔料としてはカーボンブラックを用いることが好ましい。

【0066】

又、前記と同様に上記方法に使用するインク中の染料は、酸性染料、直接染料及び反応性染料から選ばれる少なくとも1つであり、該染料は、少なくとも1種のジスアゾ染料及びトリスアゾ染料から選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましく、これらの染料は、少なくとも構造の異なる2つの染料を含むことができる。該インクの溶剤含有量、ブリストウ法によって測定されたKa値も前記インクと同様である。又、前記インクジェット記録方法は、印字中にインクの温度を制御する加熱手段を備えたインクジェット記録装置を用いることが好適である。

【0067】

又、本発明は、該インクジェット記録方法を用いてインクをプリント媒体に向けて吐出させて、該プリント媒体上に画像を記録する工程を含むインクジェットプリント方法において、該インクが少なくとも1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して表面に結合した自己分散型の顔料とアニオン性染料とを含み、前記顔料と染料が質量比で、5：5～8：2であり、且つ溶剤として2-ピロリドンを5質量%以上含むことを特徴とするインクジェットプリント方法を提供する。

【0068】

上記インクジェットプリント方法は、前記インクに熱エネルギーを作用させて前記プリント媒体に向けてオリフィスから前記インクを吐出させる工程を含むことが好ましく、この方法で使用するインクは、前記と同様に、色材である顔料がアニオン性基を有し、該顔料の表面に結合しているアニオン性基が、-COOM

、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、及び $-SO_2NHCO$
Rからなる群から選択される少なくとも1つのアニオン性基（式中のM及びRは
前記と同意義を有する）であることが好ましい。

【0069】

上記インク中の色材である顔料の表面に結合しているアニオン性基は、他の原子団を介して結合していてもよく、該他の原子団としては、炭素数1～12の置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基、又は置換若しくは未置換のナフチレン基等が挙げられる。

【0070】

上記インク中の色材である顔料は、その顔料の80質量%以上が、粒径0.05～0.3 μm であることが好ましく、粒径0.1～0.25 μm であることがより好ましい。以上の顔料としては、カーボンブラックであることが好ましい。又、上記インク中の色材である染料は、酸性染料、直接染料及び反応性染料から選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、該染料は、少なくとも1種のジスアゾ染料及びトリスアゾ染料から選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましく、又、これらの染料は、構造の異なる少なくとも2つの染料を含むことができる。

【0071】

又、上記インクは、前記と同様にインク全体の溶剤量が17質量%以上であること、プリストウ法によって測定されたKa値が $1\text{ m l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m s e c}^{-1/2}$ 未満であること、前記インクジェットプリント方法が、印字中にインクの温度を制御する加熱手段を備える装置を使用することが好ましい。

【0072】

又、本発明のインクは、インクジェット記録方法を用いてインクを表面に樹脂を含むコート層を備えたプリント媒体の該コート層の外側表面に向けて吐出させて、該コート層の外側表面に画像を記録する工程を含むインクジェットプリント方法において、該インクが少なくとも1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して表面に結合した自己分散型の顔料とアニオン性染料とを含み、更に顔料と染料が質量比で、5：5～8：2であり、且つ溶剤として2-ピロリドン

を5質量%以上含むことを特徴とするインクジェットプリント方法を提供する。上記方法は、前記インクに熱エネルギーを作用させて前記プリント媒体に向けてオリフィスから前記インクを吐出させる工程を含むことが好ましい。

【0073】

又、上記本発明のインクは、色材としてアニオン性基を有する顔料を使用しており、該顔料の表面に結合しているアニオン性基としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、及び $-SO_2NHCO$ Rからなる群から選択される少なくとも1つのアニオン性基（式中のM及びRは前記と同意義を有する）が挙げられる。上記アニオン性基は、他の原子団を介して顔料に結合していてもよく、該他の原子団としては、炭素数1～12の置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基、又は置換若しくは未置換のナフチレン基等が挙げられる。又、上記顔料は、その顔料の80質量%以上が、粒径 $0.05\sim0.3\mu m$ であることが好ましく、粒径 $0.1\sim0.25\mu m$ であることがより好ましい。以上の顔料としてはカーボンブラックであることが好ましい。

【0074】

又、インク中の色材としての染料としては、例えば、酸性染料、直接染料及び反応性染料から選ばれる少なくとも1つが挙げられ、該染料は、少なくとも1つのジスアゾ染料及びトリスアゾ染料から選ばれる少なくとも1つを含むことができ、更にこれらの染料は、構造の異なる少なくとも2つの染料を含むことができる。

【0075】

又、上記インクは、水と有機溶剤の混合物を液媒体とするが、該有機溶剤は、インク全体の溶剤量が17質量%以上であること、及びブリストウ法によって測定されたKa値が $1\text{ m l}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{m s e c}^{-1/2}$ 未満であることが好ましい。

【0076】

又、上記方法で使用するコート層を備えたプリント媒体のコート層は、水溶性樹脂又は水分散性樹脂を含み、該水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコー

ル、アセタール変性ポリビニルアルコール、水系ポリウレタン、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体、ビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、4級化したビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、ビニルピロリドン・メタクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カチオン化ヒドロキシエチルセルロースポリエステル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、メラミン樹脂、ポリエステルとポリウレタンを含むグラフト共重合体、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、デンプン、カチオン化デンプン、アラビアゴム及びアルギン酸ソーダから選ばれる少なくとも1つの樹脂が挙げられる。

【0077】

又、上記水分散性樹脂としては、例えば、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレン・アクリル酸エステル共重合体、スチレン・メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル・アクリル酸共重合体、酢酸ビニル・アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル・メタクリル酸共重合体、酢酸ビニル・メタクリル酸エステル共重合体、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、アクリルアミド系共重合体、メタクリルアミド系共重合体、スチレン・イソプレン共重合体、ポリビニルエーテル及びシリコン・アクリル系共重合体から選ばれる少なくとも1つが挙げられる。

【0078】

前記インクジェットプリント方法としては、印字中にインクの温度を制御する加熱手段を備える印字装置を用いることが好ましい。

【0079】

又、本発明は、インクを収容したインク容器であって、該インクが少なくとも1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して表面に結合した自己分散型の顔料と、アニオン性染料とを含み、前記顔料と染料が質量比で、5:5~8:2であり、且つ溶剤として、2-ピロリドンを5質量%以上含み、全体としての溶剤量は17質量%以上であり、好ましくはブリストウ法におけるKa値が1

$m l \cdot m^{-2} \cdot m s e c^{-1/2}$ 未満であることを特徴とするインク容器を提供する。

【0080】

上記インクを収容したインク容器は、印字時にインクの温度を制御する加熱手段をもつ印字装置に使用することが好ましい。

【0081】

又、本発明は、少なくとも1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して表面に結合した自己分散型のカーボンブラックとアニオン性染料とを含み、前記カーボンブラックと染料が質量比で、5：5～8：2であり、且つ溶剤として、2-ピロリドンを5質量%以上含み、全体としての溶剤量は17質量%以上であり、好ましくはブリストウ法におけるKa値が $1 m l \cdot m^{-2} \cdot m s e c^{-1/2}$ 未満である黒色インク、イエローインク、マゼンタインク、及びシアンインクとを各々組み合わせたことを特徴とするインクセットを提供する。該インクセットは、印字時にインクの温度を制御する加熱手段をもつ印字装置に使用することが好ましい。

【0082】

又、本発明は、少なくとも1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して表面に結合した自己分散型のカーボンブラックとアニオン性染料とを含み、前記カーボンブラックと染料が質量比で、5：5～8：2であり、且つ溶剤として、2-ピロリドンを5質量%以上含み、全体の溶剤量は17質量%以上であり、好ましくはブリストウ法におけるKa値が $1 m l \cdot m^{-2} \cdot m s e c^{-1/2}$ 未満である黒色インク、イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクとを各々収納したインク収納部と、該黒色インク、該イエローインク、該マゼンタインク及び該シアンインクを各々個別にインクジェットプリント方法によって吐出させる手段とを備えていることを特徴とするインクジェット記録装置を提供する。該インクジェット記録装置は、印字中にインクの温度を制御する加熱手段を備えることが好ましい。

【0083】

以上の如き本発明のインク、インクセット、インクジェット記録方法、インク容器、及びインクジェット記録装置によれば、前記した理由等によって従来と比

較してより一層優れたインクジェット記録画像を得られる。

【0084】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明によれば自己分散性の顔料と染料と溶剤として2-ピロリドンを含有することによって、好ましくは顔料と染料の比を6:4から8:2とし、2-ピロリドンを5質量%以上にすることにより発一特性が向上して、インクの信頼性を高くすることができる。この結果、プリント画像における画像欠陥や吐出不良のない高品位のプリントを行うことができ、高印字品位の画像が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施形態に係るインク中の顔料と染料の割合と発一特性の関係を示すグラフである。(a)はインクが常温、(b)は比較的高温での特性を示す。

【図2】

本発明の一実施形態に係るインク中の2-ピロリドンの含有量と発一特性の関係を示すグラフである。

【図3】

本発明のインクを適用可能なインクジェット記録装置の構成を示す斜視図である。

【図4】

図3に示すインクジェット記録装置のキャリッジ310に搭載可能な記録ヘッドカートリッジHの一構成例を示す。

【図5】

図4に示す記録ヘッドカートリッジを斜め下から見た分解斜視図である。

【符号の説明】

100：自動給紙部

110：排紙部

120：搬送部

200：回復部

300：キャリッジ軸

310：キャリッジ

400：記録ヘッド

410：インクタンク

420：記録素子基板

430：第1プレート

431：インク供給口

440：電気配線基板

450：第2プレート

460：タンクホルダー

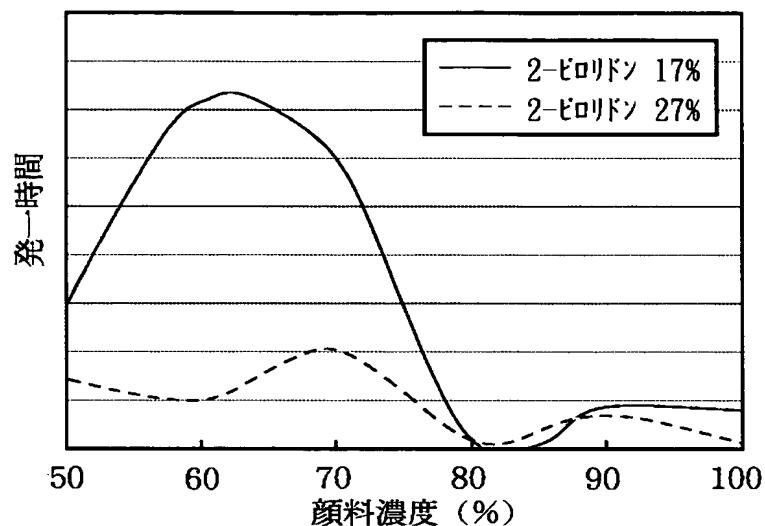
461：インク流路

470：流路形成部材

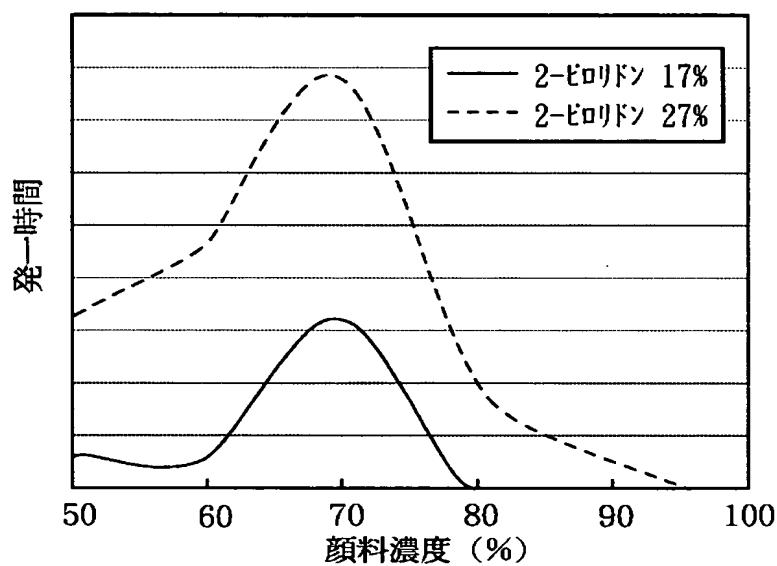
【書類名】 図面

【図 1】

(a) 顔料濃度と発一性 (インク温度：常温)

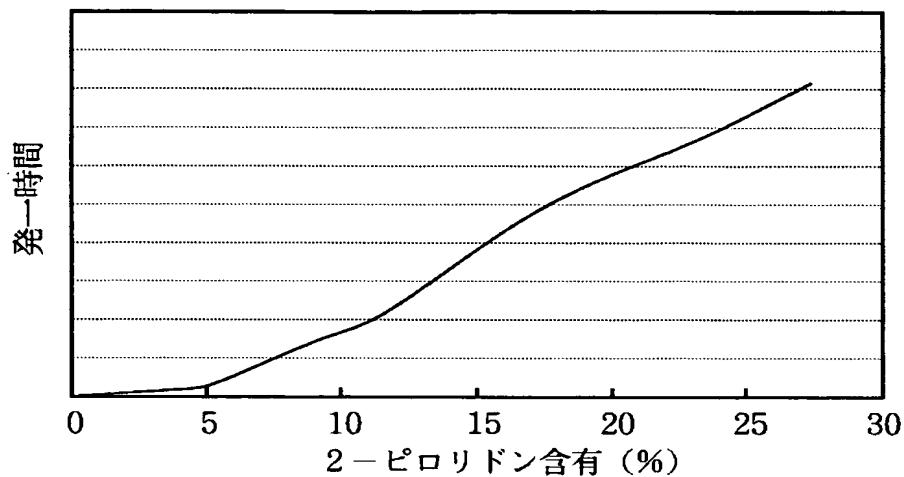


(b) 顔料濃度と発一性 (インク温度：高温)

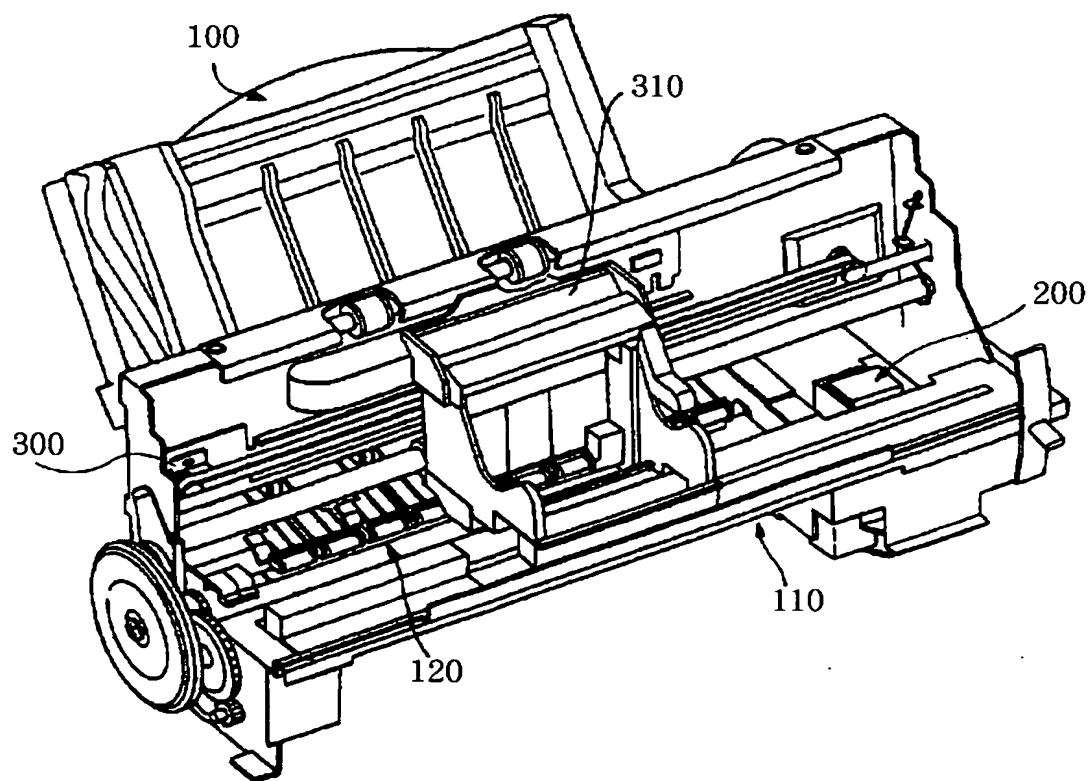


【図 2】

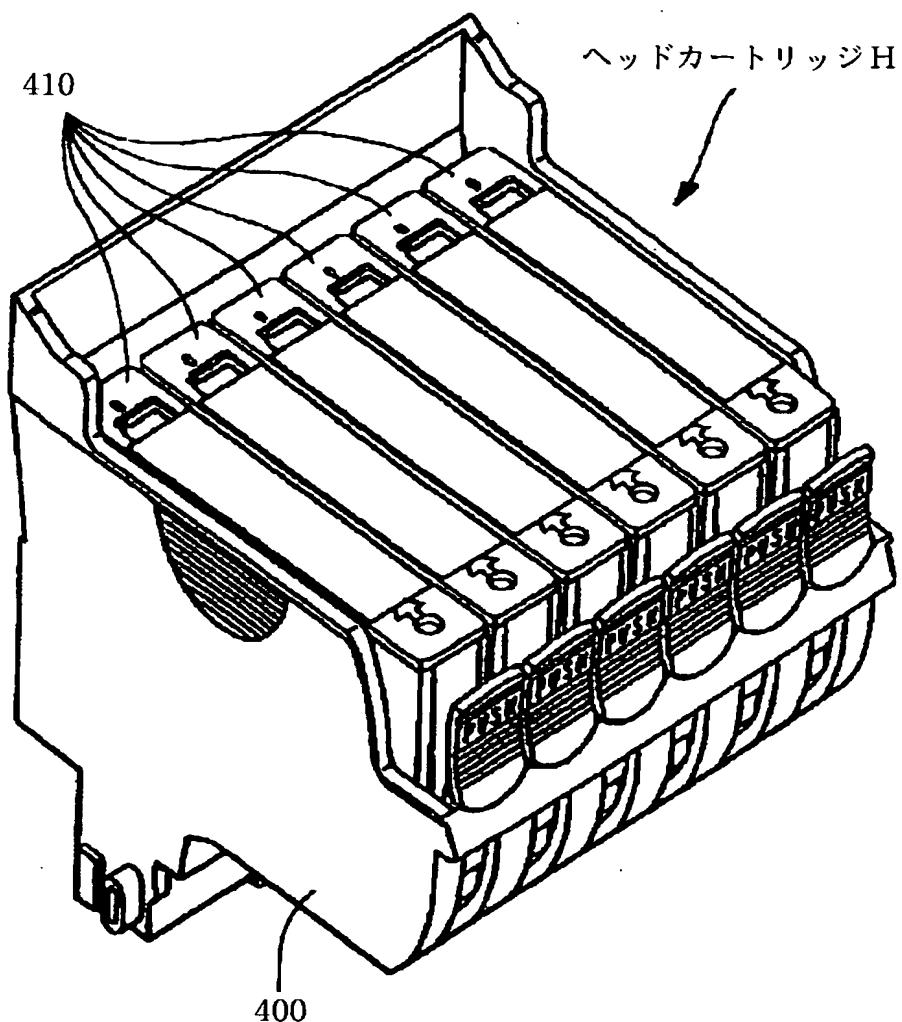
2-ピロリドン量と発一性



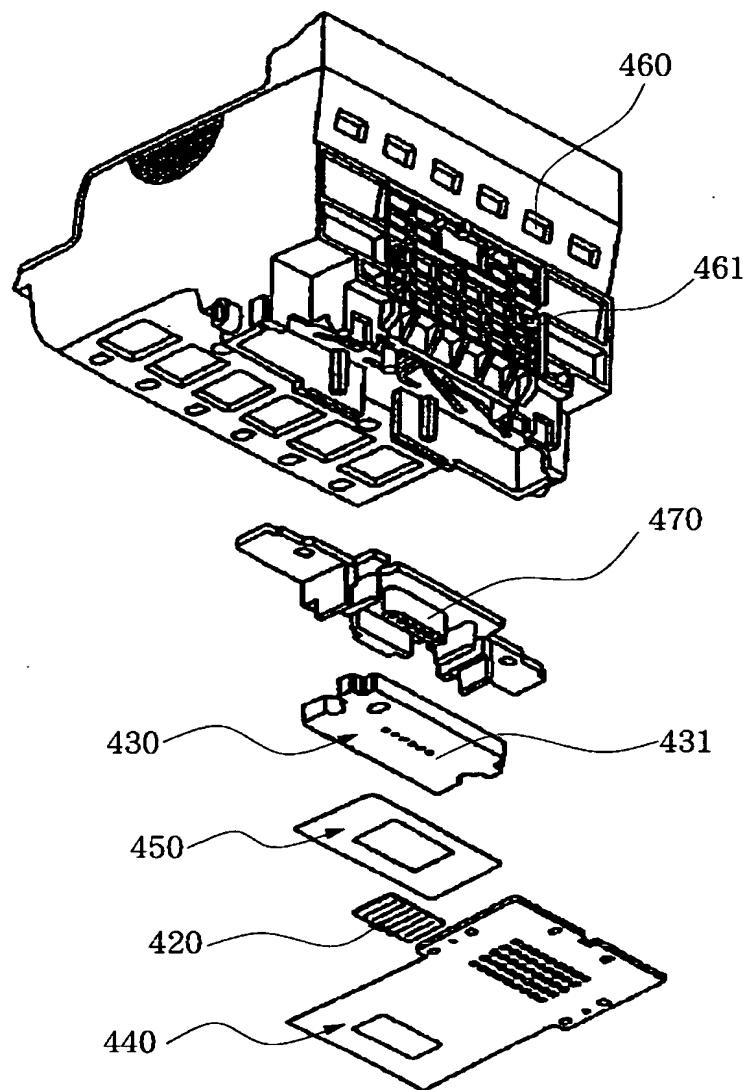
【図 3】



【図4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プリントヘッドが大気中に露出されても、次の印字に影響しない時間
を長くできるようなインクの提供。

【解決手段】 色材として染料及び顔料を含むインクにおいて、前記顔料が、少
なくとも 1 つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して前記顔料表面に
結合した自己分散型の顔料であり、前記染料がアニオン性染料であり、前記顔料
と染料が質量比で 5：5～8：2 の範囲にあり、且つ溶剤として 2-ピロリドン
を 5 質量%以上含むことを特徴とするインク。

【選択図】 なし

特願 2003-119270

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏名 キヤノン株式会社